

The 15<sup>th</sup> to the 30<sup>th</sup> lines of the left column on page 4

In the electrolytic polymerization, at least one kind of ion such as; halide ion such as chloride ion and bromide ion, phosphoric acid series ion such as perchlorate ion, tetrafluoroboric acid ion, arsenic acid hexafluoride ion, sulfate ion, nitrate ion, thiocyanate ion, silicate hexafluoride ion, phosphate ion, phenyl phosphate ion and phosphate hexafluoride ion, alkylbenzene sulfonic acid ion such as trifluoroacetate ion, tosylate ion, ethyl benzene sulfonic acid ion, dodecyl benzene sulfonic acid ion, alkyl sulfonic acid ion such as methylsulfonic acid ion, ethyl sulfonic acid ion, polymer ion such as polyacryl acid ion, polyvinyl sulfonic acid ion, polystyrene sulfonic acid ion and a poly(2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid) ion is used as dopant.

The last 2 lines of the left column to the second line of the right column on page 6

(1) Manufacture of the pyrrole series polymeric film

0.4g of pyrrole and 1.15g of tetraethylammonium perchlorate are dissolved in propylene carbonate including 1vol % of the water, and it is assumed to be 100ml.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3039994号  
(P3039994)

(45)発行日 平成12年5月8日(2000.5.8)

(24)登録日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

F 0 3 G 7/06

F 0 3 G 7/06

G

C 0 8 J 5/18

C 0 8 J 5/18

請求項の数11(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平9-510121

(86) (22)出願日 平成8年8月28日(1996.8.28)

(86)国際出願番号 P C T / J P 9 6 / 0 2 4 1 0

(87)国際公開番号 W O 9 7 / 0 8 4 5 8

(87)国際公開日 平成9年3月6日(1997.3.6)

審査請求日 平成10年2月17日(1998.2.17)

(31)優先権主張番号 特願平7-245254

(32)優先日 平成7年8月31日(1995.8.31)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平8-89002

(32)優先日 平成8年3月19日(1996.3.19)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999

功刀 利夫

山梨県韭崎市神山町北宮地890番地

(72)発明者 功刀 利夫

山梨県韭崎市神山町北宮地890番地

(72)発明者 奥崎 秀典

山梨県甲府市天神町17番35号 山梨大学  
第11宿舍2号

(74)代理人 999999999

弁理士 渡辺 一雄

審査官 亀丸 広司

(56)参考文献 特公 平6-79001 (J P, B 2)

特公 平6-50950 (J P, B 2)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ピロール系高分子フィルムの高感度変形方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムを用い、そのフィルム表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、気体中で、上記フィルムに変形を生ぜしめることを特徴とするピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項2】ピロール系高分子フィルムが、平状、リング状、ベルト状およびチューブ状フィルムからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項3】ピロール系高分子フィルムが、厚さ1~100 $\mu$ mの範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項記載のピロール系高分子フィルム

2

ムの高感度変形方法。

【請求項4】ピロール系高分子フィルムが、厚さ10~100 $\mu$ mの範囲であることを特徴とする請求の範囲第3項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項5】ピロール系高分子フィルムが、少なくとも一種のイオンを包含することを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項6】ピロール系高分子フィルムが、一軸延伸または二軸延伸されたフィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項7】揮発性の極性溶媒が、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類、エーテル類、ジメチルホルムアミド類、モノハロゲン化アルキル類からなる

群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のピロール系フィルムの高感度変形方法。

【請求項8】気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有する平状のピロール系高分子フィルムの表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、近接および/または隔離して、上記フィルム表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムの変形、回復を繰り返して生ぜしめることを特徴とする請求の範囲第1項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項9】気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有するリング状、ベルト状またはチューブラー状のピロール系高分子フィルムの表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、接近させて、上記フィルム表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムを変形および/または回転せしめることを特徴とする請求の範囲第1項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

【請求項10】水が、純水、無機塩水溶液、有機物を溶解した水溶液、酸水溶液、およびアルカリ水溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする請求の範囲第1項、請求の範囲第8項または請求の範囲第9項記載のピロール系フィルムの高感度変形方法。

【請求項11】揮発性の極性溶媒が、純粋な極性溶媒、極性溶媒と水との混合溶媒、極性溶媒と他の非極性溶媒との混合溶媒、および極性溶媒に他の物質を溶解した溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする請求の範囲第1項、請求の範囲第8項または請求の範囲第9項記載のピロール系フィルムの高感度変形方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 技術分野

本発明は、気体中で、フィルム表面での低分子化合物の吸脱着、特に水または有機極性溶媒などの低分子化合物の吸脱着を駆動力として、ピロール系高分子フィルムに屈曲、回転等の変形を引き起こさせるピロール系高分子フィルムの高感度変形方法に関する。

##### 背景技術

従来検討されてきた代表的な刺激応答性高分子として、高分子ゲル、導電性高分子等がある。

高分子ゲルは、温度、pH、イオン、溶媒、電場、光等の刺激に応じて収縮、膨潤することが知られている。これを利用して化学エネルギーを力学エネルギーに変換し、機械や筋肉のように仕事をさせる系を「ケモメカニカルシステム」あるいは「ケモメカニカル反応」という

(Y. Osada, "Progress in Polymer Science, Stimuli-Responsive Polymer Gels and Their Application to Chemomechanical Systems", Pergamon Press (1992))。

Katchalskyらは、架橋したコラーゲン繊維を用い、濃度の異なる塩水溶液中における結晶化-融解の相転移を駆動源とした「ロータリー式メカノケミカルエンジン」を試作している (I. Z. Steinberg, A. Oplatka and A. Katchalsky, Nature, 210, 568 (1966))。その後、Sussmanらは、さらに改良を加えて高性能化をはかり、「メカノケミカルタービン」を作製している (M. V. Sussman and A. Katchalsky, Science, 167, 45 (1970))。この装置で、コラーゲン繊維 (長さ270cm、質量350g) は60% 収縮し、約30mWの出力を示すことがわかっている。

本発明者らは、最近、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ゲルが、界面活性剤水溶液中で、直流電圧の印加により速やかに正極側に屈曲することを見出している (Y. Osada, H. Okuzaki and H. Hori, Nature, 355, 242 (1992))。さらに、この原理を利用し、毎分約25cmの速度で歩く「人工尺取り虫」の作製に成功している。ここで、ゲル変形の駆動力は界面活性剤とゲルが分子集合体を形成するときの自由エネルギー変化であり、電気刺激は界面活性剤の泳動方向と分子集合反応の平衡の両方を制御しており、動電現象で説明できることがわかっている。

導電性高分子は、電気化学的なドーブ、脱ドーブにより膨潤、収縮することから、アクチュエーターへの応用が検討されている。例えば、Peiらは、金蒸着したポリエチレンフィルム上にピロールを電解重合し、電気化学的なドーブ・脱ドーブによるフィルムの屈曲挙動を観察している (Q. Pei and O. Inganäs, Synthetic Metals, 55-57, 3718 (1993))。ドーパントとしてドデシルベンゼンスルホン酸イオンを用いたとき、ポリピロールフィルムの変形速度は最大0.5mm/sであった。

これら従来公知の技術においては、高分子ゲルおよび導電性高分子は、その全てが溶液中または膨潤状態でのみ使用可能なものであった。

しかしながら、前記した従来の技術は、以下に示すいくつかの本質的な問題点が未だ十分には解決されていない。

- (1) 変位または変形・回復速度が小さい。
- (2) 湿式であるため応用が限定される。
- (3) エネルギー変換効率が低い。
- (4) 低感度である。
- (5) 使用する材料が軟らかく脆弱である。
- (6) 動作の再現性、信頼性が低い。

本発明は、このような従来の刺激応答性高分子のもつ本質的な問題点を解決する目的でなされたものである。

すなわち、本発明の一つの目的は、従来の刺激応答性高分子とは異なる原理に基づき、すなわち、数%以下の微小な相対湿度変化によって、空気中などの気体中 (乾式) で、フィルムを素早くしかも大きく、繰り返し変形、回復することができるピロール系高分子フィルムの高感度変形方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、自重の約1.5倍の応力を発生させることができるピロール系高分子フィルムの高感度変形方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、非常に高感度な化学センサーとしても機能しうるピロール系高分子フィルムの高感度変形方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、従来のゲルや導電性高分子フィルムでは全く不可能であった、転がりながら移動する「回転アクチュエータ」を作製することができるピロール系高分子フィルムの高感度変形方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、今後新たな動力源として期待できる、化合物の蒸気だけで駆動する「ポリピロールエンジン」を作製することができるピロール系高分子フィルムの高感度変形方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、前述の課題について鋭意研究をしていたところ、従来の刺激応答性高分子とは異なる原理で、すなわち、数%以下の微小な相対湿度変化によって、空気中などの気体中（乾式）で、ピロール系高分子フィルムを素早くしかも大きく、繰り返し変形、回復するなど、従来にない極めて特異な現象を見出した。そして、本発明者らは、さらに、この発見に基づき研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、以下に示すとおりである。

(1) 少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムを用い、そのフィルム表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、気体中で、上記フィルムに変形を生ぜしめることを特徴とするピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(2) ピロール系高分子フィルムが、平状、リング状、ベルト状およびチューブラー状フィルムからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記第1項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(3) ピロール系高分子フィルムが、厚さ1~1000 $\mu$ mの範囲であることを特徴とする前記第1項または第2項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(4) ピロール系高分子フィルムが、厚さ10~100 $\mu$ mの範囲であることを特徴とする前記第3項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(5) ピロール系高分子フィルムが、少なくとも一種のイオンを包含することを特徴とする前記第1項または第2項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(6) ピロール系高分子フィルムが、一軸延伸または二軸延伸されたフィルムであることを特徴とする前記第1項または第2項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(7) 揮発性の極性溶媒が、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類、エーテル類、ジメチルホルムアミド類、モノハロゲン化アルキル類からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記第1項記載のピロール系フィルムの高感度変形方法。

(8) 気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有する平状のピロール系高分子フィルムの表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、近接および/または隔離して、上記フィルム表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムの変形、回復を繰り返し生ぜしめることを特徴とする前記第1項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(9) 気体中で、少なくとも50モル%のピロール単位を有するリング状、ベルト状またはチューブラー状のピロール系高分子フィルムの表面と、水および/または揮発性の極性溶媒とを、接近させて、上記フィルム表面への上記水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、上記フィルムを変形および/または回転せしめることを特徴とする前記第1項記載のピロール系高分子フィルムの高感度変形方法。

(10) 水が、純水、無機塩水溶液、有機物を溶解した水溶液、酸水溶液、およびアルカリ水溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする前記第1項、第8項または第9項記載のピロール系フィルムの高感度変形方法。

(11) 揮発性の極性溶媒が、純粋な極性溶媒、極性溶媒と水との混合溶媒、極性溶媒と他の非極性溶媒との混合溶媒、および極性溶媒に他の物質を溶解した溶液の群から選ばれる少なくとも一種から供給されることを特徴とする前記第1項、第8項または第9項記載のピロール系フィルムの高感度変形方法。

以下、本発明を構成する各要件について説明する。

本発明で変形とは、高分子フィルムが元の状態から屈曲したり形を変えることをいう。この変形によってリング状およびベルト状高分子フィルムが回転するに至る。

また、本発明で気体中とは、従来のゲルや導電性高分子フィルムが溶液中または膨潤状態で作動するのに対するものであり、本発明では、従来不可能であった乾式（気体中）で高分子フィルムの変形が行われる。本発明では、特に好ましいのは空気中である。

本発明に使用しうる高分子フィルムは、少なくともピロール単位を分子鎖中に50モル%有するピロール系高分子フィルムである。

すなわち、本発明のピロール系高分子は、モノマーとして、ピロールの他、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-ドデシルピロール等の3-アルキルピロール、3,4-ジメチルピロール、3-メチル-4-ドデシルピロール等の3,4-ジアルキルピロール、N-メチ

ルピロール、N-ドデシルピロール等のN-アルキルピロール、N-メチル-3-メチルピロール、N-エチル-3-ドデシルピロール等のN-アルキル-3-アルキルピロール、3-カルボキシピロールを重合して作製されたピロール系高分子、あるいは、これらのモノマーと他のモノマーとを重合して作製された共重合体であつて、しかもこれらの共重合体中、少なくとも50モル%がピロール単位を有するピロール系高分子が用いられる。

これらのピロール系高分子の重合方法としては、ヨウ素あるいは鉄イオン等の金属イオンを触媒とする化学的酸化重合、あるいは定電圧または定電流を印加する電解重合のどちらの方法も用いることが可能である。好ましくは電解重合による方法である。また、本発明のピロール系高分子フィルムは、重合と同時に作製することもできる。

電解重合においては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロ硼酸イオン、六フッ化ヒ酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオン、六フッ化ケイ酸イオン、リン酸イオン、フェニルリン酸イオン、六フッ化リン酸イオン等のリン酸系イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トシレートイオン、エチルベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン等のアルキルベンゼンスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオン等のアルキルスルホン酸イオン、ポリアクリル酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ポリスチレンスルホン酸イオン、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)イオン等の高分子イオンのうち、少なくとも一種のイオンがドーパントとして使用される。

本発明に使用するピロール系高分子フィルム(以下、原フィルムとよぶことがある。)は、柔軟性と適当な力学強度を損なわない限り、原フィルムの長さ、幅および厚さについては特に制限はなく、大面積の原フィルムも用いることも可能であるが、本発明の効果を有効に発揮するためには、原フィルムが繰り返し屈曲可能であること、すなわち柔軟であることが好適である。このため、原フィルムの厚さは、一般には1~1000 $\mu$ mの範囲、好ましくは10~100 $\mu$ mの範囲のものが用いられる。

また、原フィルムは、公知の延伸方法によって一軸延伸または二軸延伸されたフィルムであることが好ましい。このような公知の延伸方法としては、熱延伸法、ゾーン延伸法、膨潤延伸法等の延伸方法がいずれも採用できる。原フィルムは、このような延伸による高分子鎖の配向、緊張化により、ヤング率、切断強度等の力学的性質、熱安定性、電導度等の性能を向上させることができる。

また、原フィルムは、平状、リング状、ベルト状またはチューブラー状等の形状で用いることができる。また、これらの形状を組み合わせて用いることができる。

原フィルムの表面に刺激を加え、低分子の吸脱着により、原フィルムを高速変形させることのできる低分子化合物として、本発明では、特定の溶媒(極性液体)、すなわち水および揮発性の極性溶媒が用いられる。

揮発性の極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、アセトニトリル、スクシノニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類、ヨードメタン等のモノハロゲン化アルキル類、等を挙げることができる。

本発明では、前記の水は、純水および各種水溶液、すなわち、食塩水等の無機塩水溶液、砂糖等の有機物を溶解した水溶液、希硫酸やアンモニア水等の酸水溶液およびアルカリ水溶液等の各種水溶液、から供給される。

これらの純水および各種水溶液を用いて、原フィルムの表面に刺激を加えると、原フィルムは刺激と反対側に素早く屈曲する現象を示す。また、刺激を遠ざけると、原フィルムは素早く元の位置に回復する。

また、本発明では、前記の揮発性の極性溶媒は、純粋な極性溶媒並びに極性溶媒を含む各種溶媒および溶液、すなわち、極性溶媒と水との混合溶媒、極性溶媒と他の溶媒との混合溶媒、および極性溶媒に他の物質を溶解した溶液等の極性溶媒を含む各種溶媒および溶液、から供給される。

これらの純粋な極性溶媒並びに極性溶媒を含む各種溶媒および溶液を用いて、原フィルムの表面に刺激を加えると、水の場合とは全く逆に、原フィルムは刺激と同じ側に屈曲する現象を示す。また、刺激を遠ざけると、原フィルムは素早く元の位置に回復する。

水および揮発性の極性溶媒によって引き起こされる原フィルムの変形挙動は、原フィルムの表面に刺激を加える低分子化合物の化学構造やサイズ、極性、親水・疎水性、揮発性等の諸性質によって、それぞれ異なっている。本発明において、特に素早いフィルムの変形が観察されたのは、水並びにN,N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類およびヨードメタン等のモノハロゲン化アルキル類の有機極性溶媒であった。

これに対して、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類、エチレン、ヘキセン等のアルケン類、アセチレン等のアルキン類、四塩化炭素、クロロホルム等、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、炭酸プロピレン、等の低分子化合物を用いる場合には、原フィルムの表面にいくら刺激を加えても、原フィルムはほとんど応答を示すことはない。

本発明における原フィルムのこのような変形挙動のメカニズムは、ファン・デル・ワールス力程度の弱い物理吸着に基づくことを実験的に示している。例えば、原フィルムに水分を接近させると原フィルムが屈曲するが、

これは、水分の接近による微小な相対湿度変化によって、水分がフィルム表面に吸着し、フィルム表面がわずかに膨張するためと考えられる。

また、本発明における水および揮発性の極性溶媒の導入方法については、必ずしも限定されるものではない。第1図に示す空气中で脱脂綿を用いる方法の他、本発明の原理思想から外れない限り、例えば、毛細管現象や超音波を利用した拡散や、窒素、酸素、アルゴン等のガスをキャリアとした噴霧でも構わない。

また、本発明では、刺激を加える領域や数についても、必ずしも限定されるものではない。

このように、本発明においては、ピロール系高分子フィルムの形状、大きさ、厚み等、水および揮発性の極性溶媒の種類、数、量等、水および揮発性の極性溶媒によって刺激を加える領域の大きさ、数等を、適宜選択することができる。

本発明の原フィルムの変形について、もう少し詳細に説明する。

本発明における低分子の吸脱着による原フィルムの変形は、第1図に示した極めて簡単な実験装置で実施することができる。

第1図において、原フィルムは、長さ25mm、幅5mm、厚さ約30 $\mu$ mで、上端5mmがチャックに固定されている。したがって、フィルムの駆動部分は、そのチャック内を差し引いた部分である。その質量は2.9mgである。一方、シャッター等でスリットが開閉できるようになっている箱に水や溶媒を浸した脱脂綿を入れる。シャッターと原フィルムは2mm離れている。第1図では、シャッターを開いたときの原フィルムの下端から3mmの位置における変形をレーザー変位計で測定できるようになっている。また、第1図では、原フィルムから1mmの距離における温度と相対湿度も同時に測定できるようになっている。

第1図に示す装置で、原フィルムに水および/または揮発性の極性溶媒による刺激を与える場合、原フィルムよりも刺激を加える面積を大きくすると、フィルム全体が大きく湾曲する。また、複数の刺激を同方向から加えると、それぞれの箇所から屈曲し、原フィルムの屈曲は大きくなる。複数の刺激を位置をずらして両側から加えると、原フィルムは各箇所ですべて左右に折れ曲がり波形に変形する。これに対し、二つの同じ刺激を両側の同位置に加えると、相殺されて変形しない。原フィルムを少したるませた状態で両端固定し刺激を加えると、弓形に反る。また、リング状フィルムの一部に刺激を加えると、楕円に変形する。このような円弧の曲率変化を利用してリングを一方向に転がすことができる。またこのリングを二つのプーリーに掛け特定の箇所に刺激を加えると、プーリーは回転を始める。

第1図に示す装置では原フィルムの下端は開放端であるが、これを高感度歪計に連結することにより原フィル

ムの変形を応力として検出することもできる。また、第1図に示す装置では原フィルムを縦に吊り下げているが、本発明の原理思想に変化をきたさない限り横型でも実施することができる。

以上説明した本発明について、その特徴を箇条的にいくつか列記してみると、以下のとおりである。

(1) フィルムの片面に分子が吸・脱着することにより局所的な膨張・収縮が起こる。

(2) フィルムの片面膨張・収縮によりフィルムの屈曲の方向が決まる。

(3) 吸・脱着する分子の量は極めて微量である。そのため脱着が瞬時に起こる。吸着は弱い力によるので脱着が極めて容易である。

(4) 吸・脱着がフィルムのごく表面で起こるので拡散時間を要せず、高速変形・完全回復する。この動作は何回でも同じ大きさで反復できる。

(5) 吸・脱着する分子は水やアルコールなどの溶剤分子の蒸気で、前者は膨張、後者は収縮する。この相反する挙動を同時に作用させると強力な力が発生する。当然ながら水分だけでも作用する。

(6) 蒸気による吸・脱着であるので、非接触で近付けるだけで動作する。

(7) 従来、膨張・収縮はゲルで起こる事例が殆どである。その場合、膨潤状態や溶液中で行われ、刺激も電場、試薬、pH、温度などによっている。これに対し空气中、乾式で、操作も原理もシンプルである。

(8) ゲルに比較し、ポリピロールフィルムは化学的に安定で劣化しない。また強度も高く膨張率が小さいにもかかわらず発生する応力が高い。また、導電性がある。

(9) フィルムは、原フィルムの作成後数カ月経っても、全く同様な挙動を再現する。動作は常温、定圧で生じ、特殊な雰囲気が必要としない。

(10) ポリピロールフィルムをベルトとし2つのプーリーにかけ、水と有機溶媒で回転させると大きいプーリーが毎分7回転しベルトは毎分22cmで走行した。分子の吸脱着で直接回転エネルギーを取り出す事例はこれまでにない。分子は化学変化せず消費しないので変換効率が低い。また、溶媒供給源とフィルムは非接触なので摩擦損失もない。

(11) 特に水を用いる場合は空气中に発散されても環境を汚染することがなく、クリーンなエネルギーとして期待できる。また、経費が掛からず僅かな水を供給するだけで回転しつづける。

(12) 湿度や有機溶媒の高感度センサーとしての応用もある。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子の変位の測定、温度と相対湿度の測定および応力の測定に用いた装置の説明図である。

第2図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子の作製に用いた電解重合装置の概略図である。

第3図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子の電気伝導度の測定に用いた装置の説明図である。

第4図は、第2図でシャッターを30秒間開放したときの原フィルムの変位および温度と相対湿度の変化を示すグラフである。

第5図は、第2図で70℃の湯を入れた試験管を30秒間近づけたときの原フィルムの変位および温度と相対湿度の変化を示すグラフである。

第6図は、第2図で指を5秒間近づけ25秒間遠ざけ、これを繰り返したときの原フィルムの変位および温度と相対湿度の変化を示すグラフである。

第7図は、第2図で指を原フィルムに近づけ、その後遠ざけたときの原フィルムの変形・回復の様子を示す説明図である。

第8図は、第2図で指を近づけたときにフィルム面に垂直方向に発生する応力を測定したグラフである。

第9図は、第3図でフィルムの中央に指を近づけたときの電導度変化を示すグラフである。

第10図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子上への平衡吸着重量の測定に用いた装置の説明図である。

第11図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子の可逆的吸脱着挙動の観察に用いた装置の説明図である。

第12図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子の膨張率の算出に用いた装置の説明図である。

第13図は、第10図の装置を用いて測定した原フィルムの重量変化を示すグラフである。

第14図は、第11図に示す装置を用い、シャッターを5秒間開放、25秒間閉鎖し、これを4回繰り返したときの吸着重量変化を示すグラフである。

第15図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子を用いて作製した、転がりながら移動する「回転アクチュエータ」装置の原理を説明する概略図である。

第16図は、本発明に係る高分子フィルム変形素子を用いて作製した、2つのプーリーをもつ「ポリピロールエンジン」装置の原理を説明する概略図である。

第17図は、水を含んだ脱脂綿みで駆動する「ポリピロールエンジン」装置の原理を説明する概略図である。

#### 実施例

以下に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

なお、各実施例で用いたピロール系高分子フィルムは、以下の(1)および(2)に示す方法によって得られたものである。また、実施例中、変位の測定結果等の各測定結果は、以下の(2)および(3)～(9)に示す方法によって得られたものである。

#### (1) ピロール系高分子フィルムの作製

ピロール0.4gおよび過塩素酸テトラエチルアンモニウ

ム1.15gを、1vol%の水を含む炭酸プロピレンに溶かし、100mlとした。

正極に白金板(長さ50mm、幅20mm、厚さ0.1mm)、負極にアルミ箔(長さ200mm、幅50mm、厚さ0.01mm)を用いた第2図に示すような電解重合セルに、上記溶液を入れた。なお、第2図において、7は低温恒温槽、8はポテンシostat、9は温度制御装置、10は電解重合セル、11はアルミ箔、12は白金板、13は投げ込みクーラー、および14は冷媒(エタノール)を示す。

10 電解重合セルを低温恒温槽中に30分放置後、ポテンシostatから一定電流1.25mA(電流密度0.125mA/cm<sup>2</sup>)を12時間印加し、電解重合を行った。重合温度は-20℃であった。

得られた深緑色のポリピロールフィルムを白金板上から剥がし、炭酸プロピレン中で約1時間洗浄した。さらに、フィルムを1日真空乾燥し、これを試料(原フィルム)として用いた。乾燥後のポリピロールフィルムの寸法は、長さ50mm、幅20mm、厚さ約30μmで、このフィルムは電導度102S/cm、ヤング率0.61GPa、切断強度33.7MPaおよび切断伸び25.9%の物性を有していた。

#### (2) ピロール系高分子フィルムの延伸と引張試験

ポリピロールフィルムの延伸は、通常の引張試験機(Tensilon II、オリエンテック株式会社)を用い、室温において10%/min.の歪速度で25%延伸した。

延伸フィルムおよび未延伸フィルムの引張試験も同じ装置と条件下で行った。ヤング率、切断強度、切断伸びは、応力-歪曲線より算出した。

#### (3) 変位の測定

厚さ約30μmのポリピロールフィルムを長さ25mm、幅5mmのタンザク状に切り出す。第1図に示すように、フィルムの上端5mmをステンレスのチャックに固定してフィルムを吊り下げ、シャッターを原フィルムから2mmの距離に固定した。下端から3mmの位置における変位を分解能50μmのレーザー変位計(LB-300、株式会社キーエンス)で測定する。測定データをアンプユニット(LB-1200、株式会社キーエンス)で増幅し、パーソナルコンピュータに読み込む。なお、第1図において、1はチャック、2はフィルム、3は溶媒を含んだ脱脂綿、4はシャッター、および5はレーザー変位計を示す。

#### 40 (4) 温度および相対湿度の測定

変位の測定の場合と同様にフィルムを吊り下げ、その表面に温湿計(MC-P、日本パナメトリクス株式会社)のプロブをできる限り近づける。フィルムから約2mmの距離に刺激を加えたときのフィルム近傍の温度および相対湿度の変化をパーソナルコンピュータに読み込む。なお、第1図において、6は温湿計を示す。

#### (5) 応力の測定

フィルムの下端に高感度歪計(T7-8-120(最大荷重8g)、オリエンテック株式会社)を取付け、フィルム面に垂直方向に発生する応力を測定する。高感度歪計か



らの出力電圧をアンプユニット (AR-6000、オリエンテック株式会社) で増幅し、パーソナルコンピュータに読み込む。

#### (6) 電導度の測定

ポリピロールフィルムを長さ20mm、幅5mmに切り出す。イオンスパッタ装置 (JFC-1100、日本電子株式会社) を用いて、第3図に示すように、フィルムの片面に4mmごと幅1mmの金 (厚さ約0.1 $\mu$ m) を4本蒸着する。各金蒸着に銀ペーストで銅線 (直径20 $\mu$ m、長さ50mm) を接着し、デジタルマルチメータ (VOAC-7512、岩崎通信機株式会社) を用い直流四端子法により測定する (測定電流値10mA)。なお、第3図において、2はフィルム、3は溶媒を含んだ脱脂綿、4はシャッター、15は金蒸着、および16はデジタルマルチメータを示す。

#### (7) 平衡吸着重量の測定

本発明の屈曲現象の機構をさらに検討するため、水晶振動子を用いたマイクロバランス法により直接、吸着重量を測定した。水晶振動子 (9MHz、若林製作所) の電極上に原フィルムを30分電解重合する。原フィルム上への平衡吸着重量を第10図に示すような装置で測定した。第10図において21は原フィルムで被覆した水晶振動子、22は真空乾燥器、23はリークバルブ、24は真空ポンプ、25は発振器、26は周波数カウンター、27はパーソナルコンピュータを示す。単位面積あたりの吸着重量変化 ( $\Delta m$  ( $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)) は、水晶振動子の周波数変化から次式により算出した (J. Hlavay and G. G. Guilbault, "Applications of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry", 49 (13), 1890 (1977))。

$$\Delta m = -\Delta F / (2.3 \times F^2)$$

なお、 $\Delta F$  は水晶振動子の周波数変化 (Hz)、 $F$  は水晶振動子の固有周波数 (9MHz) を示している。

#### (8) 可逆的吸脱着挙動の観察

第11図においてそれぞれ蒸留水、ヨードメタン、ベンゼンに浸した脱脂綿を箱入れ、原フィルムで被覆した水晶振動子から2mmの距離に固定した。なお、21は原フィルムで被覆した水晶振動子、25は発振器、26は周波数カウンター、27はパーソナルコンピュータ、4はシャッター、3は溶媒を含んだ脱脂綿を示す。

#### (9) 膨張率の算出

第12図に示すように、屈曲したフィルムの形が円弧に一致する場合、フィルム表面の膨張率 ( $\gamma$ ) を次式から見積ることができる (金藤、"導電性高分子を用いた人工筋肉"、繊維学会誌、50 (12), 628 (1994)、Z. Hu, X. Zhang and Y. Li, "Synthesis and Application of Modulated Polymer Gels", Science, 269, 525 (1995))。

$$\gamma (\%) = 100d\theta / L$$

なお、 $d$  はフィルムの厚さ (m)、 $\theta$  は円弧の両端における接線が成す角度 (ラジアン)、 $L$  は円弧部分の初長 (m) を示す。

#### 実施例 1

原フィルムとして、前述の「(1) ピロール系高分子フィルムの作製」の項で述べた過塩素酸イオンをドーパントとするポリピロールフィルムを用いた。また、装置として、第1図を示す装置を用いた。

第1図中で蒸留水に浸した脱脂綿を箱に入れ、原フィルムから2mmの距離に固定した。温度24℃、相対湿度56%の条件下でシャッターを30秒間開放したときのフィルムの変形および温度と相対湿度の変化を測定した。得られた結果を第4図に示す。

シャッターの開放と同時に原フィルムは反対方向に屈曲し、変位は6~7mmにも達した。シャッターを閉じると、原フィルムは素早く元の状態に回復した。このときの変形速度および回復速度はそれぞれ3.3mm/s、3.7mm/sであり、特に回復過程が非常に早いことがわかった。これは水溶液中で作動する従来のポリピロールフィルムと比較して約7倍大きな変形速度である。このとき原フィルム近傍の温度変化はほとんどなく、相対湿度のみが約5%増加した。

#### 比較例 1

蒸留水を浸した脱脂綿の代わりに70℃の湯を入れて栓をした試験管を用いた以外は実施例1と同様の方法で原フィルムの変形および温湿度変化を測定した。得られた結果を第5図に示す。

シャッターの開放により温度は約0.8℃上昇したが、原フィルムの変形は観察されなかった。

実施例1および比較例1で得られた結果から、原フィルムの変形が温度ではなく湿度変化によることがわかる。

#### 比較例 2

実施例1で用いたポリピロールフィルムの代わりに、ポリチオフェン (PPy)、ポリアニリン (PA)、ナイロン (Nylon)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン (PS)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ-4-フッ化エチレン (PTFE) およびポリカーボネート (PC) のフィルムを用いて、実施例1と同様の装置、同様の条件で、各フィルムの変形を観察した。その結果、いずれのフィルムも、変形を示さなかった。

#### 実施例 2

本発明の屈曲現象についてさらに検討するため、第1図に示す装置を用い、蒸留水を含んだ脱脂綿の代わりに、指をフィルムから2mmの距離に5秒間近づけ25秒間遠ざけ、これを繰り返したときの原フィルムの変形および温度と相対湿度の変化を測定した。得られた結果を第6図に示す。

室温24.7℃、相対湿度47%の条件下で原フィルムの固定端付近に指を近づけると、原フィルムはそれとは反対方向に屈曲し、変位は9~10mmに達した。また、指を遠ざけると素早く元の状態に回復した。このとき原フィルムの変形速度および回復速度はそれぞれ5.7mm/s、4.0mm/s



/sに達した。これは従来のポリピロールフィルムの実に10倍以上である。また原フィルム近傍の相対湿度は2～3%しか変化しておらず、その上、指を近づけてから湿度計の表示が変化するまでに時間遅れがあるのに対し、原フィルムはほぼ瞬間的に変形することから、原フィルムが市販の電気抵抗式湿度センサーに比べて極めて高感度であることがわかる。

ここで原フィルムの変形の様子（側面図）を第7図に示す。t=0sは原フィルムの右側より指を近づける前の原フィルムの状態、1sは指を近づけつつある状態、2sは指を近づけて停止した状態、および3sは指を離れた状態をそれぞれ示している。第7図に示すように、右側より指を近づけると、原フィルムは瞬時に左側へ屈曲し、1秒後に指を離すと素早く元の状況に回復した。また、このような素早い変形挙動は、原フィルム作製後数カ月たってもほとんど変化せず保持されていた。これに対し、高分子ゲルは界面活性剤溶液中に浸漬させると数時間で収縮し使用できなくなることから、本発明に係るフィルムは従来技術のゲルに比べて1000倍以上長寿命であることがわかる。

このような本発明の優れた特徴は、フィルム変形のメカニズムがファン・デル・ワールス力程度の弱い物理吸着に基づくことを実験的に示している。

実施例3

第1図に示す装置を用い、高感度歪計を原フィルムの下端に取付け、実施例2と同じ方法で指を近づけたときにフィルム面に垂直方向に発生する応力（張力）を測定した。得られた結果を第8図に示す。

原フィルムに指を近づけると、フィルムは反対側に屈曲しようとするため応力を発生する。このとき原フィルムは4.6mg重の応力を発生させることができた。これは原フィルム重量2.9mgの実に1.5倍以上であった。

実施例4

第3図に示す原フィルム上に蒸着した金から四本銅線を引き、フィルムの中央に指を近づけたときの電導度変化を第9図に示す。

原フィルムの電導度は室温付近で102S/cmを示し、指を近づけても変化せずほぼ一定であった。

実施例5

原フィルムを25%延伸したときの電導度および力学的性質の変化を第1表に示す。

第1表 延伸フィルムの電導度および力学的性質

	延伸 倍率	電導度 (S/cm)	ヤング率 (GPa)	切断強度 (MPa)	切断伸度 (%)
原フィルム	—	102	0.61	33.7	25.9
延伸フィルム	1.25	110	1.12	35.9	9.5

25%の延伸により延伸方向の電導度は約8%増加し、フィルムの力学的性質も改善された。特にヤング率は未延伸フィルムに比べ1.8倍以上に増加した。これは延伸によってポリピロール鎖が配向、緊張化したためである。

このような延伸フィルムもまた同様な変形挙動を示すことから、延伸がフィルムの高性能化に非常に有効であ

ることがわかる。

実施例6

蒸留水の代わりにさまざまな有機、無機化合物やその溶液を浸した脱脂綿を用いた以外は実施例1と同様の方法で原フィルムの変形を観察した。得られた観察結果を第2表に示す。

第2表 原フィルムの応答性

	化 合 物
刺激と反対 側に屈曲	蒸留水、有機および無機塩水溶液
刺激と同じ 側に屈曲	アルコール類、ケトン類、ニトリル類、アルデヒド類、 ホルムアミド類、エーテル類、モノハロゲン化アルキル等 の極性溶媒
ほとんど 応答しない	アルカン等の非極性溶媒、 芳香族炭化水素、不揮発性溶媒

砂糖水等の有機物を溶解した水溶液および食塩水等の無機塩水溶液を用いたとき、原フィルムは蒸留水の場合と同様の挙動を示し、刺激を加えた側と反対側に屈曲した。

これに対し、有機極性溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、N,N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類、アセトニトリル、スクシノニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヨードメタン等のモノハロゲン化アルキル類等を使用したときは、水、有機物を溶解した水溶液および無機塩水溶液を使用したときとは逆に、刺激を加えた側に屈曲した。有機極性溶媒では、特にヨウ化メチルとN,N-ジメチルホルムアミドにおいて早いフィルムの変形が観察された。

一方、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、四塩化炭素等を用いたときは、原フィルムは変形しなかった。

#### 実施例7

原フィルムの屈曲現象に関連して、原フィルム上に吸着した空気中の水分などの吸着重量を、直接測定した。

原フィルムとして、前述の「(1) ピロール系高分子フィルムの作製」の項で述べた過塩素酸イオンをドーパ

ントとするポリピロールフィルムを用いた。また、装置として、第10図に示す装置を用いた。

原フィルムで被覆した水晶振動子を室温で24時間、重量変化が無くなるまで真空中に放置した。その後リークバルブを開放し、真空乾燥器内を常圧に戻したときの原フィルムの重量変化を第13図に示す。バルブの開放とともに原フィルムの重量が急激に増加している。このことは、空気中の水分などが原フィルム上に吸着したことを示している。吸着は約3分で平衡に達し、吸着重量は $2.89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ に達した。これは水晶振動子上に重合した原フィルム重量の約4%であった。

#### 実施例8

第11図に示す装置を用い、シャッターを5秒間開放、25秒間閉鎖し、これを4回繰り返したときの吸着重量変化を第14図に示す。蒸留水を用いた場合、シャッターの開放と同時に重量が増加し、その重量変化は5秒間で約 $1.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ に達した。このことは水分子がポリピロール表面に吸着していることを実験的に示している。一方、ベンゼンは水分子に対し1/8程度の重量しか吸着せず、その速度も遅い。これに対し、ヨードメタンを用いた場合、最初に重量が減少しその後増加するという現象が見られた。これは、ヨードメタンが空気中で平衡吸着している水分子を剥がしながら吸着していることを示している。いずれもシャッターを閉じると速やかに元のレベルまで重量が回復している。これが繰り返し可逆的に

起こることから、溶媒分子の原フィルム上への吸着がファンデルワールス力などの弱い相互作用に基づく物理吸着であることが明かとなった。

また、種々の溶媒が原フィルムに吸着する様子と原フィルムの屈曲・回復が良く一致していることがわかる。蒸留水を用いたときに原フィルムが反対側に屈曲するのは、水分子の吸着によりフィルム表面が膨張するためと考えられる。一方、吸着速度が遅くしかも僅かしか吸着できないベンゼンは、フィルムの変形を引き起こすことができない。これに対し、ヨードメタンは既に吸着している水分子を剥がすためにフィルム表面が収縮する。このためフィルムはヨードメタン側に屈曲すると考えられる。

#### 実施例 9

第12図の装置を用い、水分子の吸着による原フィルム表面の膨張率を計算したところ約0.3%であった。電気化学的ドーピング・脱ドーピングで作動する導電性高分子フィルムにおいてその値は約1%、ゲルにおいては約49%であることから、本発明のポリピロールフィルムの膨張率は従来技術と比べて1/3～1/160と非常に小さいことがわかる。換言すれば、本発明のフィルムが従来技術よりも3～160倍高感度であることを意味している。また、本発明のフィルムが数ヶ月以上劣化せず再現性よく高速変形・回復するのも、このような理由によると考えられる。

#### 実施例10

水および/または有機極性溶媒に対する原フィルムの応答性を利用することにより、転がりながら移動する

「回転アクチュエータ」を作製することができる。その原理を第15図に示す。第15図において、2はフィルム、2Aはリング状フィルム、および3Aはヨウ化メチルを含んだ脱脂綿を、それぞれ示す。フィルム(2)の長さは25mm、幅は5mmである。

ヨウ化メチルに浸した脱脂綿をリング状フィルムの横から近づけると、刺激を受けた部分は伸びようとして立った楕円形になる。さらにリングは細長くなりやがて反対側に90度回転する。このとき、フィルムは毎分約15cmの速度で転がることがわかった。

この実施例の特徴は、空気中において非接触でアクチュエータの運動を制御できることにあり、従来の溶液中または膨潤状態で作動するゲルや導電性高分子フィルムでは不可能だった技術である。

#### 実施例11

実施例10をさらに発展させることにより、第16図に示すように、「ポリピロールエンジン」を作製することが

可能である。第16図において、2Bはフィルム、3Aはヨウ化メチルを含んだ脱脂綿、3Bは水または水溶液を含んだ脱脂綿、4はシャッター、および17、17Aはプーリーをそれぞれ示す。プーリー(17)の直径は2mm、プーリー(17A)の直径は10mmで、これら二つのプーリーの軸心から軸心までの距離は20mmである。

二つのプーリーの間にベルト状フィルムを掛ける。一方のプーリーの上に極性有機溶媒としてヨウ化メチルを含んだ脱脂綿、下に水または水溶液を含んだ脱脂綿を近づける。すると、上ではベルトが真直ぐになろうとし、下ではベルトが曲がろうとするため、結果としてプーリーは時計回りに回転を始める。このときプーリーは毎分7回転、ベルトは毎分約22cmの速度で、溶媒が蒸発してなくなるまで回り続けることがわかった。このような「ポリピロールエンジン」は空気中で化合物の蒸気だけで駆動することから、今後新たな動力源として期待できる。さらに、水または極性有機溶媒を含む複数の脱脂綿を交互に配列してベルトの変形を集積することにより、回転の高速化、高出力も可能である。

#### 実施例12

第17図に示すように、「ポリピロールエンジン」を作製した。第17図において、2Bはフィルム、3Bは水を含んだ脱脂綿、および18はプーリーをそれぞれ示す。プーリー(18)の直径は5mmである。

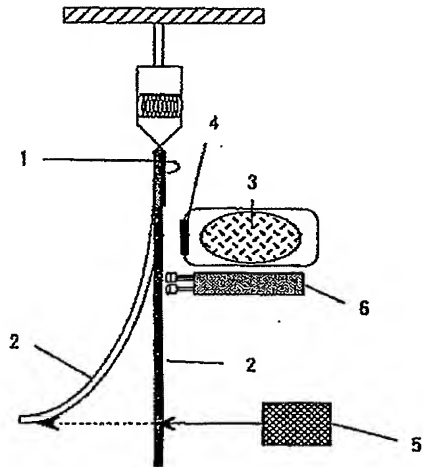
第17図に示す「ポリピロールエンジン」も、実施例11の「ポリピロールエンジン」と同様、水を含んだ脱脂綿(3B)中の水が完全になくなるまで、長時間プーリーが回転しつづけた。

#### 産業上の利用可能性

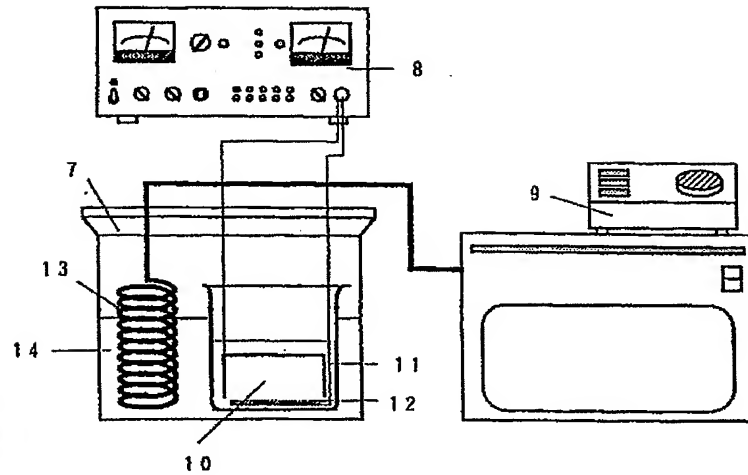
本発明は、高い感度と動作の再現性を要求する分野、例えば分子の吸脱着とフィルムの屈曲との関係を利用したセンサー、フィルムの可逆的な屈曲を利用して水蒸気や他のガスについてその流量や方向を制御する人工弁、フィルムが導電性であることを利用して電気回路に組み込み、電流の流れを制御するスイッチ等の電子工学素子、直接フィルムの変形を利用して仕事をさせる化学力学エネルギー変換材料(ケモメカニカル材料)やアクチュエーター(人工筋肉)、フィルムとプーリーを組み合わせることで連続的に回転運動をするポリマーエンジン等幅広く産業上の分野で利用できる。

また、作動原理が単純なことから系のマイクロ化が可能であり、マイクロマシン等広い応用分野で利用できる。

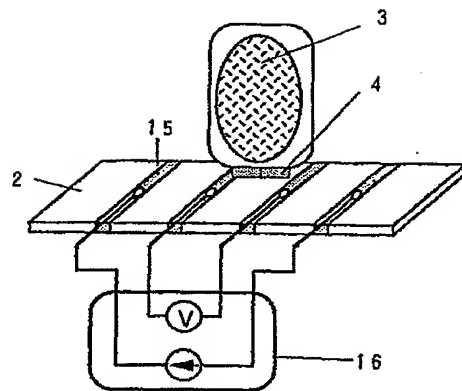
【第1図】



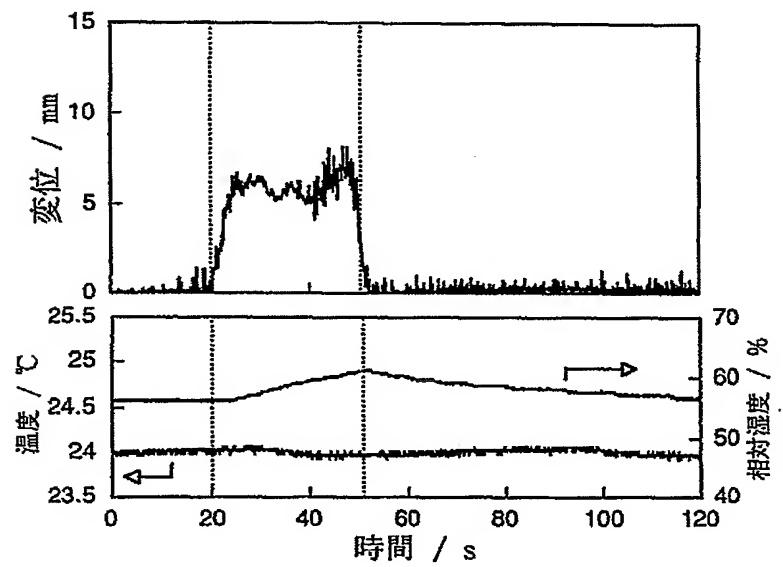
【第2図】



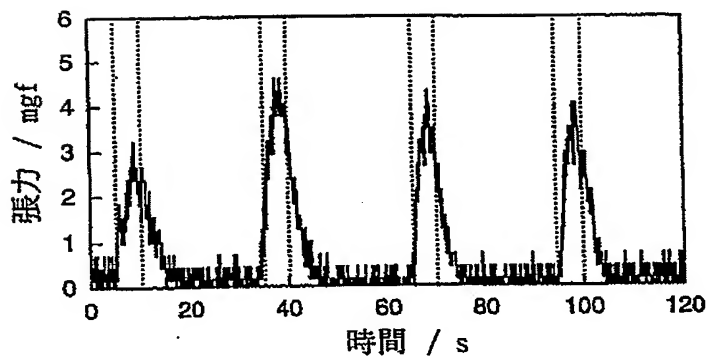
【第3図】



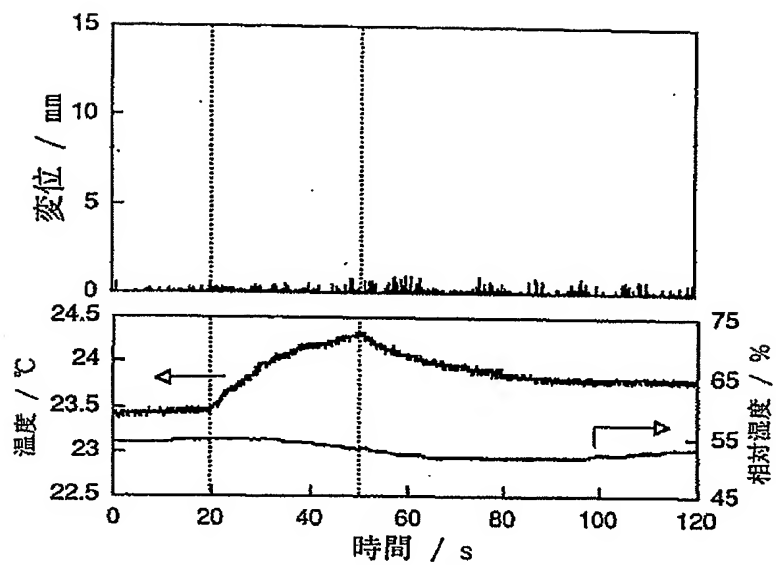
【第4図】



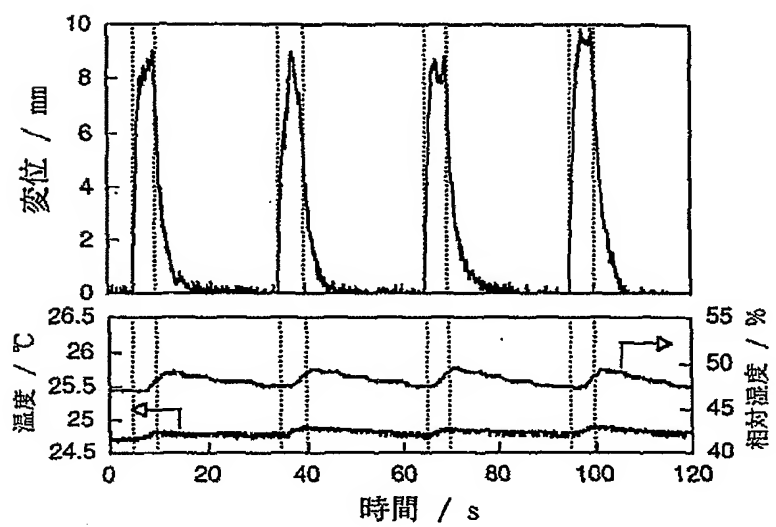
【第8図】



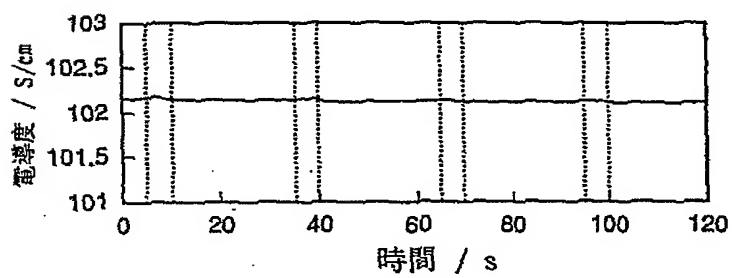
【第5図】



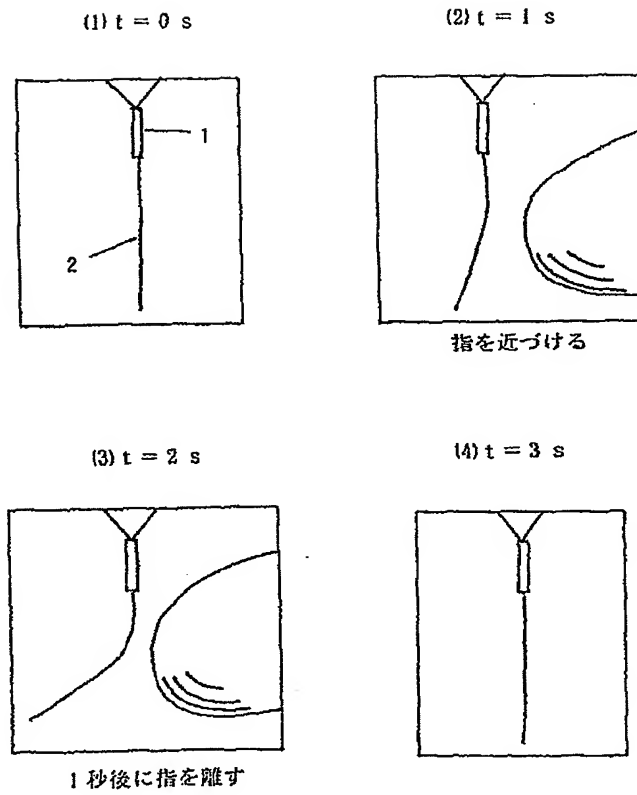
【第6図】



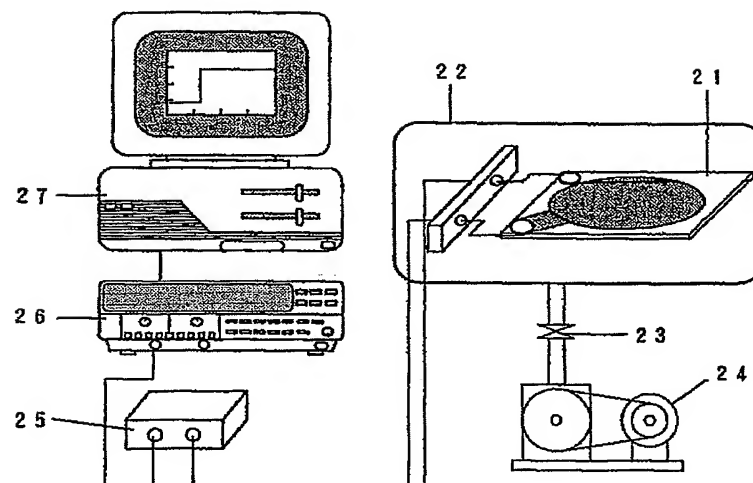
【第9図】



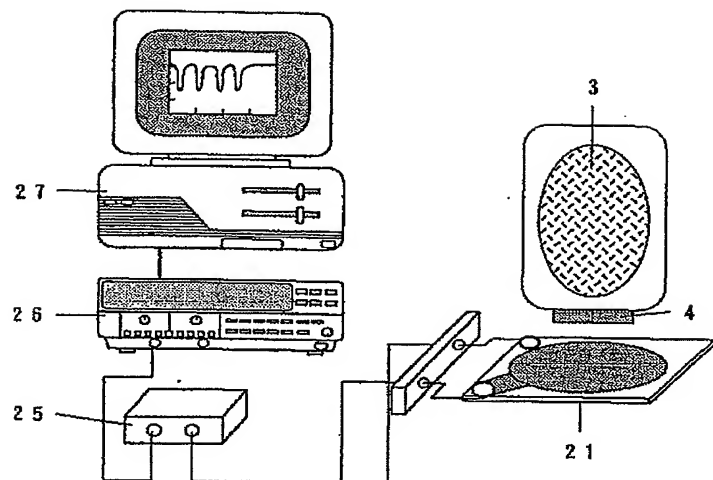
【第7図】



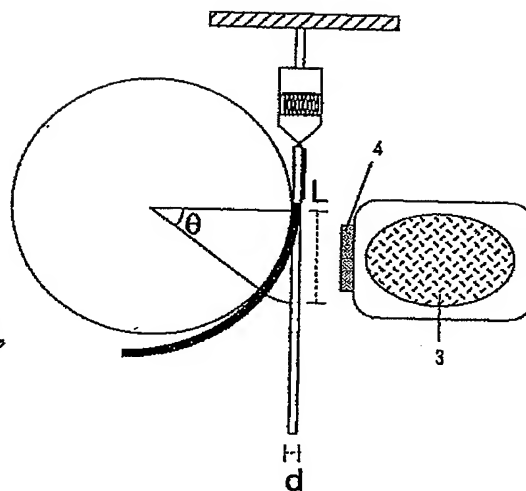
【第10図】



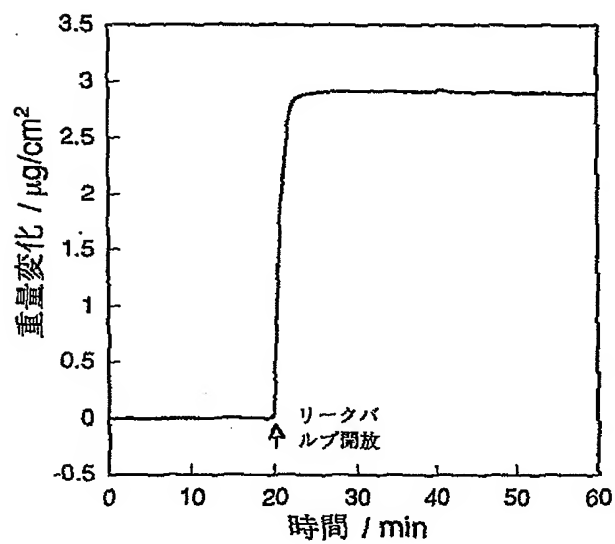
【第11図】



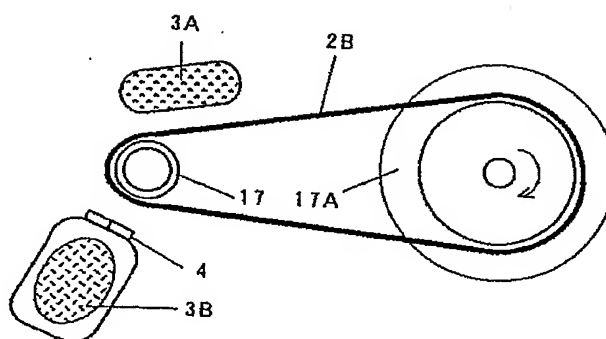
【第12図】



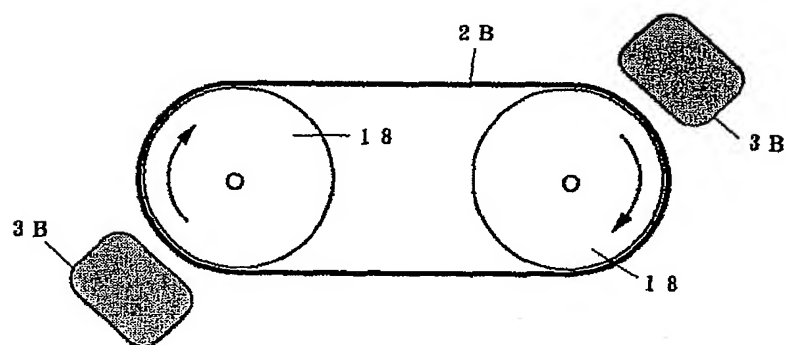
【第13図】



【第16図】

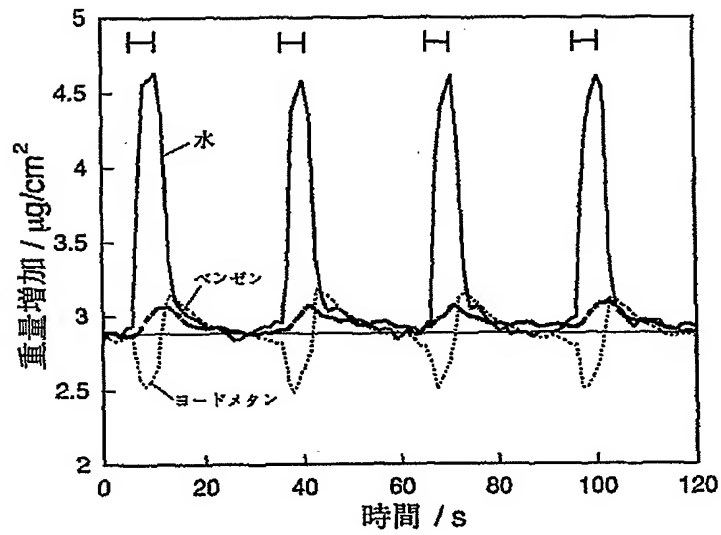


【第17図】

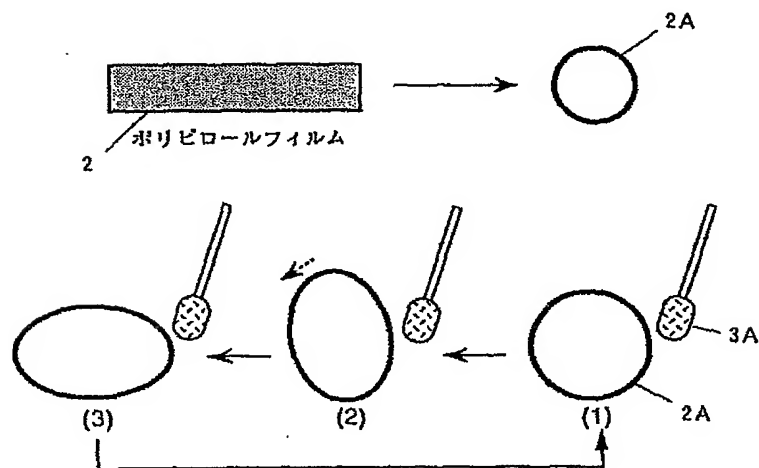




【第14図】



【第15図】



フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

F03G 7/00

C08J 5/18

G01N 27/12